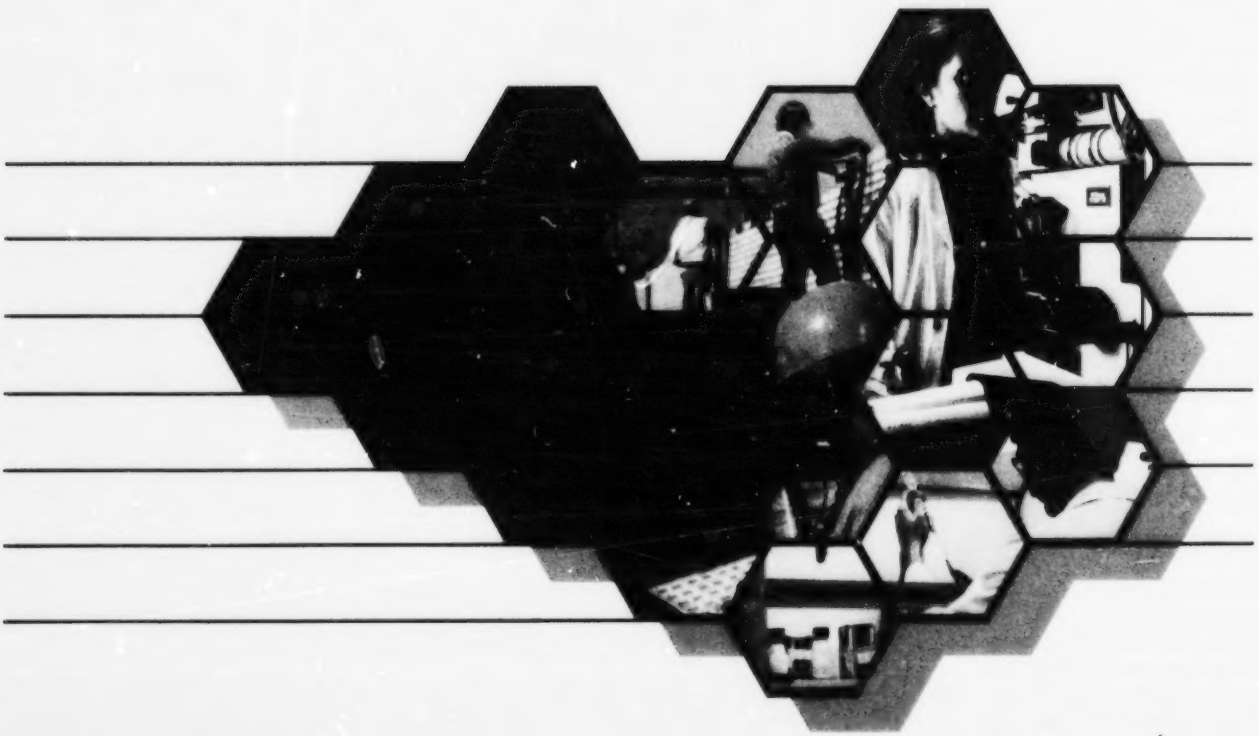
IRSST
Institut de recherche
en santé et en sécurité
du travail du Québec

Étude des produits soufrés émis lors de la fabrication de la pâte chimique de papier

par Nicole Goyer
et Louis Gendreau
direction des Laboratoires
IRSST

Janvier 1988

Rapport de recherche



N. Goyer et L. Gendreau

Étude des produits soufrés émis lors de la fabrication de la pâte chimique de papier

Facteur de risque:
L'exposition aux composés soufrés

Groupe de travailleurs concernés:
Les travailleurs de l'industrie des pâtes et papiers

1.0 INTRODUCTION

Le secteur des pâtes et papiers représente au Québec une activité industrielle importante, qui regroupe 60 usines et près de 31 000 travailleurs[1]. Différents procédés chimiques, mécaniques et thermiques sont utilisés pour obtenir un papier aux caractéristiques voulues. Lors de la fabrication de la pâte de papier par des procédés chimiques, les produits soufrés sont les principaux contaminants susceptibles d'être émis dans l'air du milieu de travail. Cependant, l'importance de l'exposition des travailleurs à ces composés est peu documentée[2]. De plus, pour le contaminant majeur, soit le sulfure de diméthyle, peu de données toxicologiques sont disponibles et aucune norme d'exposition n'est établie[3].

Les travaux menés dans le cadre de cette étude doivent donc permettre: d'identifier les principaux contaminants soufrés émis lors de la fabrication, du lavage et du tamisage de la pâte chimique de papier et d'en évaluer l'importance relative en concentrations; de localiser les sources d'émission; d'évaluer différentes méthodes d'échantillonnage et d'analyse afin de procurer des outils efficaces de mesure et de contrôle aux intervenants en santé et en sécurité du travail; de proposer des correctifs suite aux observations faites tout au long de l'évaluation.

Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec
505, boulevard de Maisonneuve Ouest,
Montréal (Québec) H3A 3C2
(514) 288-1551
Télex: 055-61348
IRSST MTL

Cette étude a été financée par l'IRSST.
Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

© Tous droits réservés IRSST
Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec
ISBN: 2-550-18125-5
ISSN: 0820-8395

I R S S T

1. Association des industries forestières du Québec, Coup d'oeil 85 sur l'industrie des pâtes et papiers du Québec, Québec, 1987.

2. Kangas, J., Jäppinen P. et Savolainen, H. Exposure to Hydrogen Sulfide, Mercaptans and Sulfur Dioxide in Pulp Industry, Am. Ind. Hyg. Ass. J., Vol. 45, p. 787 - 790, 1984.

   Leach, J. M. et Chung, L.T.K. Gas Concentrations and Occupational Health in Kraft Mills, Tappi Journal, p. 95-98. Novembre 1982.

   Gautam, S.S. Venkatanarayanan, A.V. et Parthasarathy, B., Occupational Environment of Paper Mill Workers in South India, Ann. of Occ. Hyg., vol. 22, n° 4, p. 371 - 382, 1979.

3. Lauwerys, R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 2e édition, Masson, Paris, 1982.

L'étude s'est concentrée sur les deux procédés chimiques de fabrication de la pâte utilisés au Québec: le procédé au sulfate ou procédé Kraft et le procédé au sulfite.

2.0 GÉNÉRALITÉS

2.1 Procédés de fabrication de pâte chimique

Quatre usines utilisant le procédé au sulfate ou procédé Kraft et trois usines utilisant celui au sulfite ont fait l'objet d'une évaluation des produits soufrés.

Pour ces deux procédés, la pâte servant à la fabrication du papier est formée par la récupération de la cellulose du bois et l'élimination de la lignine, par conversion de cette macromolécule en produits de dégradation solubles dans l'eau. La différence entre les deux procédés réside au niveau des réactifs de cuisson.

2.1.1 Procédé au sulfate

Le procédé au sulfate utilise l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le sulfure de sodium (Na_2S) comme principaux produits chimiques de cuisson. Ce mélange est appelé liqueur blanche. Les ions OH^- réagissent avec la lignine, les hydrates de carbone (cellulose), les acides et les résines du bois. Les ions SH^- réduisent la dégradation de la cellulose par le NaOH en agissant comme tampon et empêchent la recondensation des produits de dégradation de la lignine par la formation des thiolignines; ces réactions entraînent la formation des mercaptans et autres composés soufrés, d'odeur très désagréable.

2.1.2 Procédé au sulfite

Le procédé au sulfite utilise une liqueur de cuisson contenant des ions sulfites, bisulfites, hydroxyles en plus du bioxyde de soufre (SO_2) libre et des bases de calcium, de sodium, de magnésium ou d'ammonium. Les ions H^+ brisent les molécules de lignine auxquelles se lient les ions HSO_3^- les solubilisant sous forme d'acides lignosulfoniques. La cuisson au sulfite est classifiée, selon la valeur du pH, en sulfite acide (pH = 1 à 2), sulfite (pH = 2 à 6) et sulfite neutre (pH = 6 à 9).

Pour les deux procédés, la réaction entre le bois et les réactifs chimiques se fait à l'intérieur de lessiveurs à l'aide de vapeur, de haute température et sous pression. À la fin de la cuisson, la pâte est envoyée dans le réservoir de soufflage. Elle est ensuite lavée, tamisée, blanchie et traitée selon le produit désiré.

Les lessiveurs fonctionnent de façon continue ou discontinue. Dans le procédé en continu, rencontré dans les usines au sulfate, l'alimentation en bois se fait au travers d'une valve à basse pression dans le vaisseau d'imprégnation. Le bois entre ensuite dans le lessiveur via l'alimenteur haute pression. Les ajouts de liqueur et de vapeur se font soit au vaisseau d'imprégnation, soit à la valve haute pression, soit au sommet du lessiveur.

Dans le procédé en discontinu, rencontré dans les usines au sulfate et au sulfite, les alimentations en bois et en réactifs se font au sommet du lessiveur. Le remplissage dure quelques minutes et le lessiveur est refermé soit par une valve à bille soit par un couvercle à boulons selon que le procédé est automatisé ou manuel.

2.2 Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des contaminants soufrés

2.2.1 Procédé au sulfate

Parmi les instruments considérés pour évaluer les contaminants émis par le procédé au sulfate, les instruments à lecture directe, incluant l'analyseur à pile électrochimique et l'analyseur à photoionisation, se sont avérés utiles pour localiser les sources d'émission et pour comparer leur importance relative. Cependant, les limitations de ces instruments doivent être considérées lors de l'interprétation des résultats, notamment le fait que les facteurs de réponse de la pile électrochimique sont différents pour chacun des produits soufrés et que la proportion relative de ces produits dans l'air du milieu de travail est très variable, d'où la difficulté de conclure à la prédominance d'un contaminant par rapport aux autres. Dans le cas de l'analyseur à photoionisation, l'humidité et la térébenthine, sous-produit de la réaction, influencent de façon marquée la lecture obtenue.

Pour la caractérisation et la quantification des produits, une seule technique est disponible, soit celle de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à photoionisation suivant un échantillonnage par sac. Les désavantages reliés à cette méthode sont le court délai de quatre heures entre l'analyse et l'échantillonnage dû à l'instabilité des composés et la technique même de prélèvement; en effet, l'échantillonnage par sac est difficilement applicable à des mesures dans la zone respiratoire du travailleur. L'évaluation de la dose d'exposition du travailleur basée sur la mesure des concentrations ambiantes des contaminants aux différents postes de travail et sur l'évaluation du temps consacré par le travailleur à chacun de ces postes s'avère la stratégie la plus pratique.

2.2.2 Procédé au sulfite

Pour le procédé au sulfite, l'instrument à lecture directe pour le bioxyde de soufre (SO_2) utilisant la pile électrochimique a l'avantage de ne pas être influencé par les autres contaminants présents. Il permet donc de localiser les sources et de les quantifier. Pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs, la même stratégie basée

sur la mesure des concentrations de SO_2 aux différents postes de travail et du temps passé par le travailleur peut être utilisée. Dans le cas où les concentrations de SO_2 sont constantes et que les travailleurs y sont exposés de façon continue, les tubes colorimétriques de longue durée s'utilisent avantageusement.

3.0 RÉSULTATS

3.1 Procédé au sulfate

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse permet de déceler le sulfure de diméthyle ($(CH_3)_2S$), le méthylmercaptan (CH_3SH), l'hydrogène sulfuré (H_2S), le disulfure de diméthyle ($(CH_3)_2S_2$), l'éthylmercaptan (CH_3CH_2SH), le t-butylmercaptan ($(CH_3)_3$-C-SH), le sulfure de carbonyle (COS) et la térébenthine. Seuls les trois premiers ont été retrouvés dans la majorité des 80 échantillons recueillis par sac.

La localisation des sources d'émission et les concentrations qui y ont été mesurées sont données à la figure 1 pour le procédé continu et à la figure 2 pour celui en discontinu.

Dans le procédé en continu, les concentrations élevées au niveau du silo à bois ont été retrouvées dans le cas où l'alimentation en liqueurs se faisait directement dans le vaisseau d'imprégnation et les concentrations résultantes dans l'air ambiant atteignaient 8 ppm en sulfure de diméthyle et 0,5 ppm en méthylmercaptan. Le long du lessiveur, les produits soufrés ont été décelés aux niveaux des valves et des joints de raccordement des tuyaux où les liqueurs et le bois circulent. Dans l'environnement des lessiveurs, les concentrations étaient faibles et non décelées dans les salles de contrôle. Le contrôle du procédé est assuré par les préposés à la cuisson continue et leurs aides. Les préposés ont comme tâche principale la surveillance des panneaux de contrôle. Leur poste de travail est donc situé à l'intérieur de la salle de contrôle d'où une exposition faible aux produits soufrés. Les aides-préposés assistent les préposés à la surveillance, prennent des échantillons de pâte et de liqueur, ajustent les alimenteurs, inspectent les équipements et apportent les changements et les ajustements appropriés. Pour l'exécution de leurs tâches, ils doivent circuler dans l'usine, d'où la possibilité d'une exposition non négligeable, surtout dans le secteur des alimenteurs et du vaisseau d'imprégnation. Pour certains aides-préposés, les tâches consistent à surveiller et à nettoyer les convoyeurs et les silos à bois. Suite aux résultats obtenus dans une des usines, ce travail peut entraîner une exposition à des concentrations élevées en produits soufrés.

Pour le procédé discontinu, l'ouverture et le remplissage du lessiveur sont les sources majeures d'émission, que cette opération soit automatisée ou manuelle. Pendant le chargement automatisé du lessiveur, des concentrations à peu près égales en sulfure de diméthyle et en méthylmercaptan ont été mesurées, soit 14 et 12 ppm. Dans l'air ambiant, elles étaient de 4 et 2 ppm respectivement. Pendant la cuisson, une fuite a été décelée au niveau de la valve à bille due à la non-étanchéité du joint. Dans le cas de l'alimentation manuelle, le couvercle du lessiveur est déboulonné par l'aide-cuiseur et enlevé complètement. Dès le soulèvement du couvercle, il y a une émission massive de gaz d'une durée d'environ 20 secondes. Pour les lessiveurs de plus grande capacité, les émissions sont plus importantes allant jusqu'à 150 ppm en sulfure de diméthyle, 100 ppm en méthylmercaptan, 35 ppm en hydrogène sulfuré et 3 ppm en disulfure de diméthyle. Il y a ensuite l'étape d'ajout de bois durant cinq à 10 minutes, puis la liqueur et des noeuds de bois pendant environ cinq minutes. Tout au long du remplissage, les concentrations émises diminuent. Après la fermeture du lessiveur, les concentrations ambiantes diminuent également de 4 à 0,5 ppm en sulfure de diméthyle et de 0,6 à 0,3 ppm en méthylmercaptan. Pendant la cuisson, une fuite s'est produite au couvercle d'un lessiveur libérant des concentrations supérieures à 40 ppm en sulfure de diméthyle, 30 ppm en méthylmercaptan et 5 ppm en hydrogène sulfuré. Dans les salles de contrôle, les concentrations étaient inférieures à 0,1 ppm.

Les cuiseurs sont peu exposés puisqu'ils surveillent les opérations de la salle de contrôle. Cependant, les aides-cuiseurs, en charge de l'alimentation manuelle des lessiveurs, sont exposés à des concentrations très élevées de produits soufrés pour environ 15 minutes à chaque remplissage; la fréquence de remplissage varie de 45 minutes à une heure.

3.2 Procédé au sulfite

Le seul contaminant soufré émis par le procédé au sulfite est le bioxyde de soufre (SO_2).

La première étape de ce procédé est la fabrication de la solution de sulfites servant à la cuisson du bois. La figure 3 localise les sources d'émission et donne les résultats retrouvés.

Les travailleurs attitrés à cette section de l'usine sont les acideurs dont les tâches principales sont le contrôle de l'opération complète de fabrication de liqueur, l'inspection des équipements, l'échantillonnage et l'analyse des solutions acides. Pour la majorité de ses tâches, l'acideur est à l'intérieur de la salle de contrôle, d'où une exposition pondérée sur son quart de travail, inférieure à la norme québécoise dans le déroulement normal de ses activités; cependant, il est essentiel de considérer les expositions de courte durée lors de la prise d'échantillons et lors de l'inspection des installations où des concentrations atteignant 10 ppm ont été mesurées.

La deuxième étape, représentée à la figure 4, est la fabrication de la pâte dans des lessiveurs discontinus. Pour une seule de ces usines, l'ouverture constitue une source d'émission massive de SO_2. Le long des lessiveurs, les concentrations ambiantes sont de l'ordre de 0,5 à 2 ppm; elles ont atteint de 5 à 15 ppm dans une usine suite à une fuite résultant de l'arrêt des brûleurs à soufre. Les aides-cuiseurs préposés au remplissage des lessiveurs peuvent donc être exposés de façon importante au bioxyde de soufre.

3.3 Lavage de la pâte

Pour une seule des usines utilisant le procédé au sulfate, des concentrations élevées ont été mesurées directement entre deux cylindres de lavage, soit plus de 50 ppm en $(CH_3)_2S$ et 14 ppm en CH_3SH. Le procédé est sous la supervision de l'opérateur et de l'aide-opérateur. La majorité de leurs tâches s'exécute à l'extérieur de la salle de contrôle donc, selon les usines, les travailleurs seront exposés à des concentrations importantes ou non.

Pour le procédé au sulfite, la pâte est lavée dans la fosse de soufflage. À une seule usine, du SO_2 a été décelé à proximité des portes de la fosse. L'opérateur prépare les fosses, surveille les séquences de lavage et inspecte les équipements. En opération normale, il est exposé aux concentrations mesurées en ambiance générale, habituellement inférieures à 2 ppm.

4.0 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

4.1 Procédé au sulfate

Pour les lessiveurs fonctionnant de façon continue, la valve de l'alimenteur basse pression s'est avérée une source constante d'émission de produits soufrés. Ceux-ci proviennent du lessiveur et du vaisseau d'imprégnation et sont libérés à chaque mouvement de l'alimenteur. L'ajout de liqueurs directement dans le vaisseau d'imprégnation augmente de façon marquée l'émission de contaminants.

Les gaz soufrés ont aussi été décelés au niveau des valves et des raccords de tuyaux où circulent le bois, la liqueur blanche et la liqueur noire. Donc, un **entretien adéquat et un horaire de vérification périodique de la tuyauterie** diminueraient de façon importante les émissions. Lorsque la source d'émission ne peut être éliminée, comme dans le cas des valves des alimenteurs, une **ventilation d'extraction localisée** est recommandée.

Lorsque les concentrations ambiantes dépassent 0,5 ppm en méthylmercaptan, tout travailleur devrait porter un **protecteur respiratoire.** Il n'existe pas présentement de cartouches chimiques approuvées pour le méthylmercaptan. Les cartouches contenant du charbon actif peuvent être utilisées, cependant leur temps de service en fonction des concentrations ambiantes n'est pas déterminé.

Pour les lessiveurs fonctionnant par cycles, le fait de les ouvrir pour le remplissage est la source majeure d'émission, que l'alimentation soit automatique ou manuelle. Cependant, dans le cas où l'opération est manuelle, les aides-cuiseurs sont exposés à de très fortes concentrations pour des périodes de 10 à 15 minutes par remplissage. Il est donc recommandé qu'ils soient protégés adéquatement par un système de **ventilation d'extraction localisée** au-dessus de l'entrée du lessiveur en plus de la ventilation générale; par une **protection respiratoire efficace** et par un **temps d'attente** immédiatement après l'ouverture du lessiveur. **L'automatisation** du procédé diminuerait les risques d'exposition. Dans ce cas, une **ventilation d'extraction** au-dessus des ouvertures de lessiveurs est recommandée ainsi qu'un **programme périodique de remplacement des joints d'étanchéité** afin de minimiser les risques de fuite.

Lors de l'ouverture et du remplissage des lessiveurs, **une alarme visuelle et sonore devrait limiter l'accès** à la salle des lessiveurs aux seuls travailleurs concernés, adéquatement protégés.

Toute concentration supérieure à 0,5 ppm en méthylmercaptan devrait entraîner le port d'équipement de **protection respiratoire.**

Au lavage de la pâte, des **systèmes de ventilation par extraction** installés au-dessus des piles laveuses se sont avérés efficaces dans les usines visitées qui en étaient équipées. **L'encloisonnement du procédé,** donc en circuit fermé, tel qu'observé dans une des usines, élimine les émissions de produits soufrés.

Au niveau de la récupération et du traitement de la liqueur noire, les produits soufrés proviennent de fuites au niveau des réservoirs, des valves, des tuyaux, etc., donc il est possible de minimiser ces sources par un **entretien adéquat et périodique.**

Les **canalisations d'égouts** devraient être **en circuit fermé** puisqu'elles constituent des sources non négligeables d'émission de produits soufrés.

Des **moniteurs de H_2S équipés d'alarme** devraient être installés aux endroits les plus exposés. Le niveau d'alarme des moniteurs devrait être déterminé en fonction du facteur de réponse des produits soufrés majeurs émis par le procédé, c'est-à-dire le sulfure de diméthyle et le méthylmercaptan à la fabrication de la pâte et l'hydrogène sulfuré à la récupération de la liqueur noire. Cette action doit s'accompagner de **procédures**

strictes et claires quant à l'accessibilité des lieux aux travailleurs autorisés et aux moyens de protection à utiliser.

Pour ce procédé, très peu de données toxicologiques sont disponibles concernant le contaminant majeur émis, le sulfure de diméthyle. En l'absence de ces informations, il est recommandé de le considérer de toxicité semblable aux autres produits soufrés.

Pour que ces correctifs soient efficaces, la **formation** et **l'information** continues des travailleurs s'avèrent essentielles.

4.2 Procédé au sulfite

Lors de la fabrication de la liqueur de cuisson, les sources principales d'émission continue de SO_2 sont les brûleurs à soufre et les refroidisseurs de gaz; les tours d'absorption et les réservoirs de produits chimiques peuvent également en libérer. Les sources ponctuelles peuvent être régulières (exemple: test d'acide) ou accidentelles (exemple: fuites). Le SO_2 n'a pas été décelé dans les salles de contrôle.

Au niveau des réservoirs et des tours d'absorption, il est possible d'obtenir une bonne étanchéité de ces enceintes d'où la nécessité **d'une vérification et d'un entretien périodiques des valves, joints, tuyaux, raccordements, etc.**

Dans le cas des brûleurs à soufre et des refroidisseurs où l'émission de SO_2 ne semble pas pouvoir être enrayée complètement, on recommande **une ventilation d'extraction localisée** au-dessus ou en-dessous des équipements, en plus de la ventilation générale.

Il est recommandé d'installer aux endroits stratégiques (exemples: salle des brûleurs, salle des tours d'absorption), **des moniteurs de SO_2 munis d'alarmes sonore et visuelle** pour aviser les travailleurs de toute concentration élevée de SO_2 résultant d'un bris, d'une fuite ou d'un arrêt de fonctionnement. Ici également, cette action doit s'accompagner **de procédures strictes et claires quant à l'accès limité des lieux et aux moyens de protection à utiliser.**

Pour les acideurs, le **port d'équipement de protection respiratoire** lors de leur tournée d'inspection et lors des prises d'échantillons est recommandé lorsque les concentrations ambiantes sont supérieures à 2 ppm (norme de huit heures émise par l'ACGIH). Il en est de même pour tout travailleur devant y oeuvrer: manoeuvres, mécaniciens, etc.

Lors de la fabrication de la pâte, l'ouverture et le remplissage des lessiveurs fonctionnant en discontinu exposent, dans certaines usines, les aides-cuiseurs à des concentrations massives de SO_2 pour de courtes périodes. Une **étude technique du procédé** pourrait expliquer pourquoi cette émission se produit dans certains cas et proposer des correctifs. Entre-temps, il est nécessaire de **protéger les travailleurs** soit en leur faisant porter des équipements de protection respiratoire et en les faisant s'éloigner de l'entrée du lessiveur immédiatement après l'ouverture et pour une période d'au moins cinq minutes. L'automatisation de l'ouverture et du remplissage des lessiveurs peut réduire les risques d'exposition.

Dans la salle de contrôle, les tests d'acide doivent se faire dans une **hotte.**

L'étanchéité des fosses à soufflage et de toute la tuyauterie dans laquelle circulent la pâte et les liqueurs tout au long du procédé exigent un **entretien périodique et préventif.**

Ici aussi, l'efficacité des correctifs est conditionnelle à la **formation** et **l'information** continues des travailleurs.

Principale publication reliée à la recherche:

GOYER, Nicole et GENDREAU, Louis, Étude des produits soufrés émis lors de la fabrication de la pâte chimique de papier, Annexe au rapport de recherche, Montréal, IRSST, 1988, 58 pages.

Figure 1: Procédé continu au sulfate – Localisation des sources d'émission.

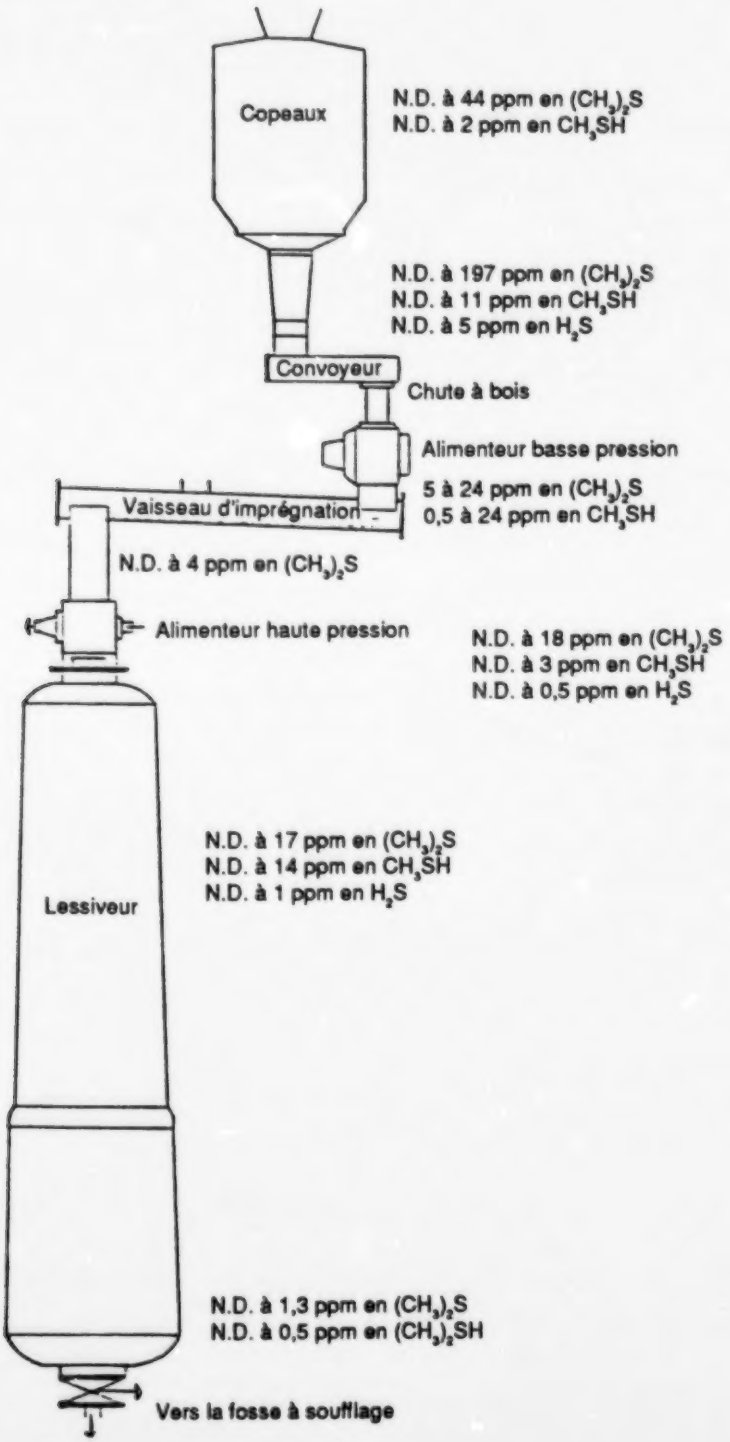


Figure 2: Procédé discontinu au sulfate – Localisation des sources d'émission.

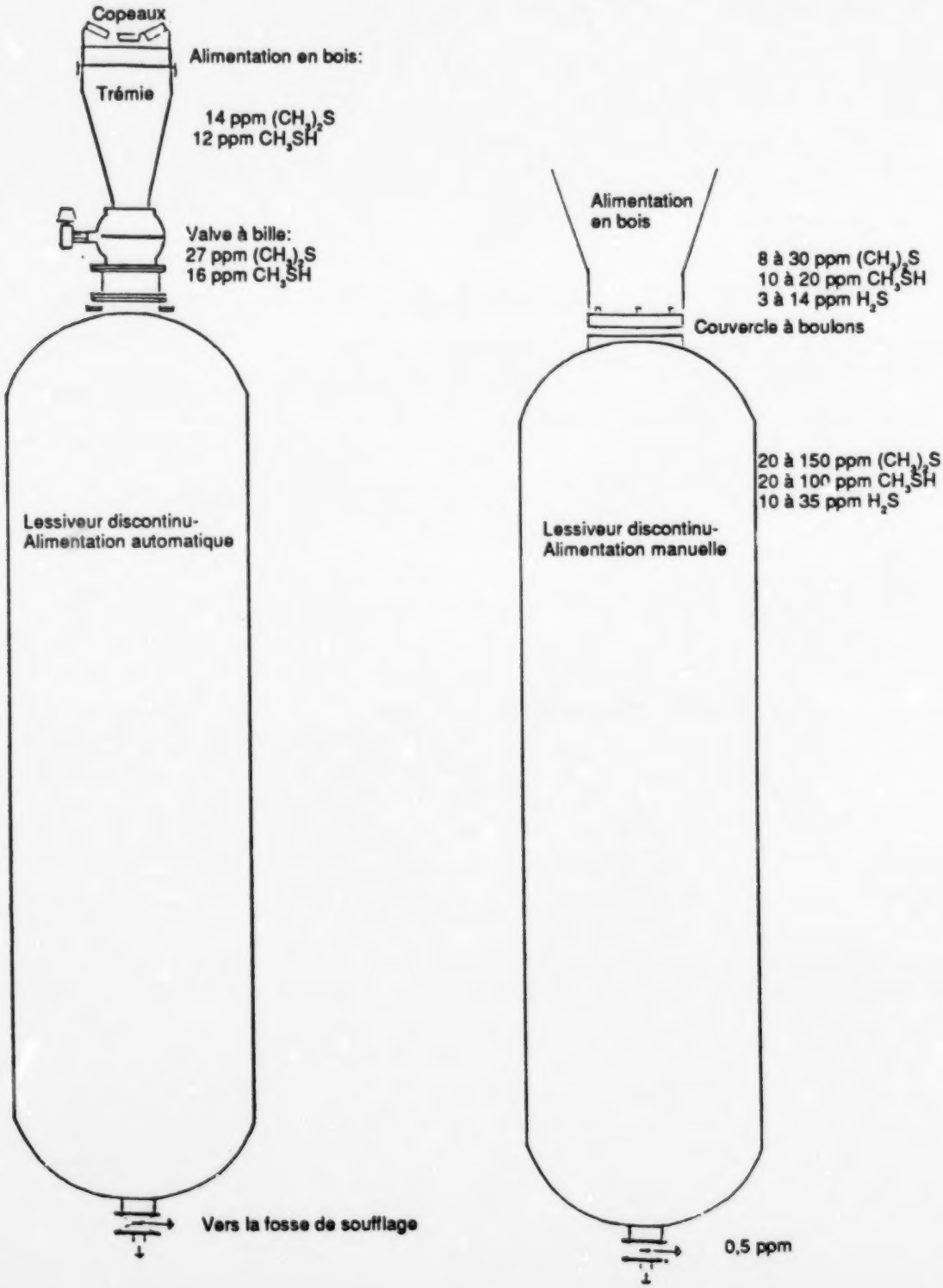


Figure 3: **Procédé au sulfite – Émissions à la préparation des sulfites**

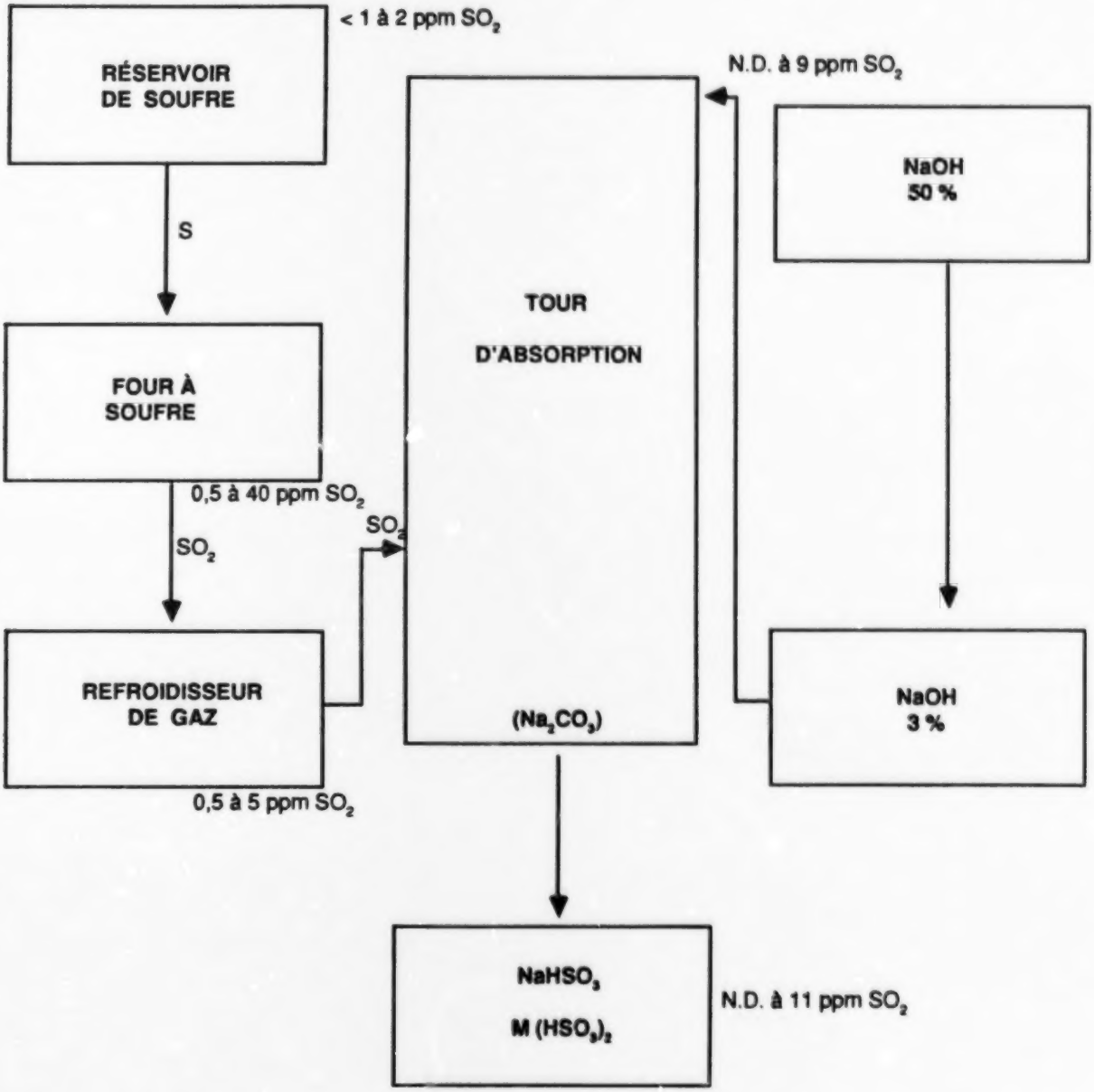
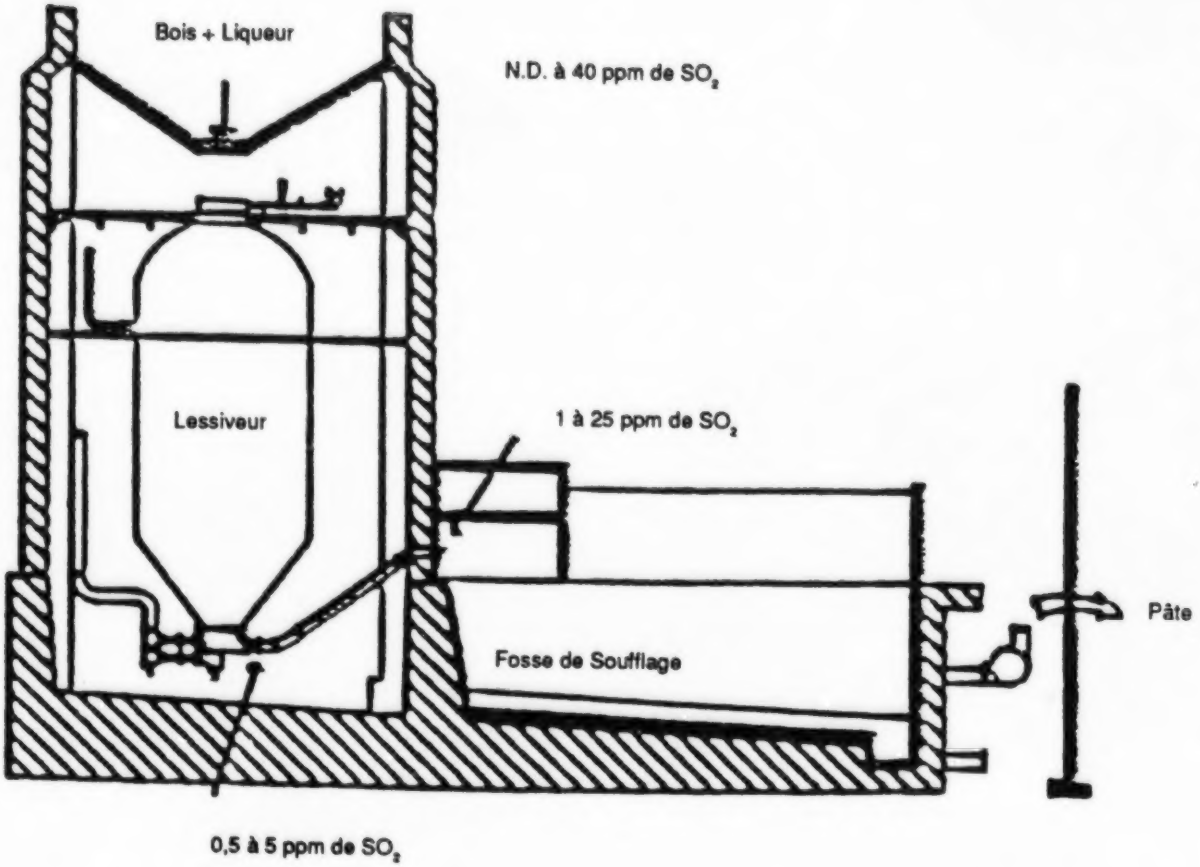



Figure 4: **Procédé au sulfite – Émissions à la fabrication de la pâte**